



TITLE:

接觸觸媒作用の理論に就て（講演）

AUTHOR(S):

堀場, 信吉

CITATION:

堀場, 信吉. 接觸觸媒作用の理論に就て（講演）. 物理化學の進歩 1930, 4(2): 13-32

ISSUE DATE:

1930-08-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45893>

RIGHT:

接觸觸媒作用の理論に就て (講演)

(昭和四年十一月化學研究所京都講演會にて)

堀 場 信 吉

接觸觸媒作用の應用は實に近代化學工業の一大進歩であつて工業發達の歴史上から見ても一つの驚異とするに足ると思ふ。先づ古く工業的に用ひられた接觸觸媒作用はメチルアルコールからフルムアルデヒドの生成であつて其から鹽素の Deacon 法である。次に亞硫酸瓦斯の接觸酸化所謂硫酸の接觸製法である。Deacon 法は今日工業的にその存在の意義を失つてしまつたが硫酸の接觸製法は現に行はれてゐる重要な大工業である。純理論から出發して最大化學工業の一つを作りあげた空中窒素の固定、即ちアムモニアの合成はこれ又重要な接觸觸媒の作用である。これに次いでアムモニアの硝酸への酸化、尿素の合成、又アムモニアの高壓工業にならつた水素—酸化炭素からのメタノールの合成。

又現時の化學工業で非常の經濟的の價値を有してゐる硬化油工業、其の他アルコールからエチレンに、ナフタレンからテトラリンに、ナイトロベゼンからアニリンに、フノールからチクロヘキサノールに、アンスラセンからアンスラキノンに、工業的の大小の差異こそあれ皆接觸觸媒の應用の問題である。

尙ほ現時の一大問題である石炭の液化はこれ又接觸觸媒に關する問題である。此の如く考へて見ると接觸觸媒の作用が如何に現代の化學工業の重要な問題であるかが明かである。

翻つて然らば此の如き重要な接觸觸媒の作用の理論的研究は如

(14)

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

何なる程度に進んで居るかと考へて見ると實は遺憾ながら誠に不充分であると言はざるを得ない。

接觸觸媒作用の應用が上述の如き光輝ある結果を與へてゐるに拘らず理論が實際の問題を指導して居らないのは勿論理論が漸く實際問題の趾について行き得るか疑問とする程度である。勿論アムモニアの合成の如き Haber の理論的研究があの大工業を可能ならしめ硬化油工業の如き Sabatier の學術的研究が實際問題に應用せられたのではあるが其の接觸觸媒作用其れ自身の理論に就ては其が理論的體形をそなへるに至つたのは漸く最近數年來の事である。

此は吾人化學の理論的方面の研究に携はつて居るものの實に奮勵一番すべき處であると思ふ。

然らば何故に此の問題の理論的研究が其の様に後れたか。實際問題に於て觸媒の撰び方は全く經驗から來てゐる。何等理論的の根據から出發して居らない。理論が指導できて居ないと云ふ事は接觸觸媒作用が極めて特性的であると云ふ事一般的の理論を建てる事が困難であつた事而して理論的の吟味には在來知られた反應の機構をより詳細に吟味せねばならない事等である。

私共不才ながら此の方面の問題に幾分たりとも學術上の貢獻をしたいと考へて先づ最も簡單なる反應の一例出發物の只一種であるニツケルを觸媒として一酸化炭素の分解の研究に着手したのはすでに四年前の事である。

最初石野學士により其の研究の裝置が製られ其の後李學士の約三年間日夜を通じた努力により漸く本誌に一部發表された報文までの結果に到達した。其の結果に就ては今尙エネルギー關係等殘されたる問題も色々あるが全體として在來の研究の誤りを正し反應進行の

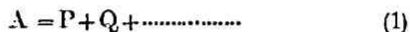
階程を明かにし得たと信じる。たゞ一つの反應然かも比較的簡單の場合にしても理論的研究が斯様の努力を要する事から見て接觸觸媒の研究が容易でない事は明かであると思ふ。

最近數年來歐米に於ても此の方面の研究が大に盛んになつて來て特に米國に於ては多數の研究者が集つて Contact catalysis に就ての委員會を設けて其の研究結果を發表してゐる。獨乙のブンゼン學會は本年五月特に各國よりの學者を集めて Contact catalysis の一般討議を行つた。

私は本日の機會に於て Contact catalysis の理論的研究が現に如何なる進歩の過程にあるか今後如何様に進むべきかに就て述べたいと思ふ。但し問題の性質上やゝ理論的に傾いて一般的の興味が薄いと思ふが其の點は特に御寛容を乞ひたい。

大凡反應の理論的研究を開始するには先づ其の反應が如何なる速度で進行するかを明かにせねばならない。此れが凡ての化學反應の理論的研究の出發點である。

均一系の反應に就ては吾人は今や可なり多數の材料を有してゐる。先づ私は接觸觸媒作用即ち不均一系の反應の反應速度論に入るに先づつて一言均一系の反應速度に就て述べたい。



の如き形の反應があるとする。此の場合先づ簡単に反應は分子と分子との衝突によつて生ずると假定して其の進行の速度は下の様の形の微分方程式で示されると考へる。

$$\frac{dx}{dt} = k[A] \quad \text{一次反應式} \quad (4)$$

(16)

(堀場信吉) 接觸媒作用の理論に就て

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B] \quad \text{二次反應式} \quad (5)$$

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B]^2 \quad \text{三次反應式} \quad (6)$$

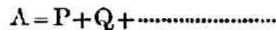
k は反應の速度恒數とする。此れは一つの形式的の定めであつて此處に取り扱ふ化學反應の化學量的の方程式が(1)(2)(3)の何の式に相當するかは別の問題として實際反應の速度を調べて見て(4)(5)(6)等何の様の速度式に適合するかを先づ研究せねばならない。此れは反應速度の形式的の研究と見るべきであつて此の研究が化學反應の機構の研究の第一に着手すべき事である。

次に反應が第一次に進行したか又は第二次に進んだか等の事によつて其の反應の機構の考察に進まねばならない。

第二次の反應の機構は比較的容易である。即ち A, B の分子が衝突して其の衝突の回數の中或る一部分が反應を進めると考へる。然る時は反應速度恒數 k の意味も明かになつて来る。然し第一次の反應式は如何。 $k[A]$ の形で單に分子の衝突と思へない。然らば反應を起す、即ち分子を活性化する原因は何處にあるか。反應分子の周圍の輻射か分子内のエネルギーか、今日尚ほ色々の疑問が存在してゐる。

偕て接觸々媒の作用の反應も先づ其の反應が如何なる速度によつて進むか其の速度式の形式は如何と云ふ問題が第一着の研究と思ふ。

接觸々媒の作用の時は反應系は不均一系である。簡単に均一系の如き形式を取る事が出来ない。



の反應に於て第三者なる接觸媒があつて其れは異つた系相普通固體の存在にて一般に反應が均一系に於て行はれるより早く進行する場

合を問題としてゐるのである。

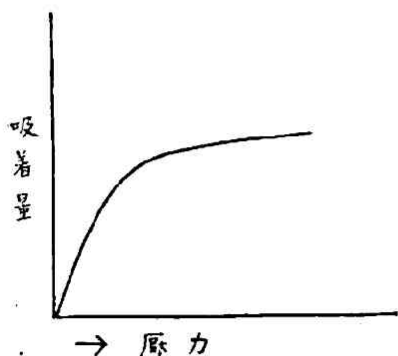
接觸觸媒作用の本當の機構は後に考へるとして先づ均一系の場合の如く反應速度の形式を整へたいと思ふ。

均一系の場合には單なる分子間の衝突を基として考へた。不均一系の場合はA, B等の瓦斯が先づ觸媒の表面に吸着して後に反應が進行するものとし其の出發點を吸着に置く事にせなければならない。

COのNiの上の反應も先づCOがNiの上に吸着するのが第一着の作用である。H₂とO₂と磁器を觸媒として作用する時も吸着の程度は少ないが二つの瓦斯が吸着して後反應が進行する。C₂H₄のHydrogenationもCuの上でやる時は先づ吸着が生ずる。其處で吸着は如何なる等溫式で示す事が出来るか。

接觸劑に瓦斯が吸着する際は(溶液内の吸着も同様であるが最初は瓦斯の壓力の増加と共に増し然る後一定の飽和の狀態に達し壓力の増加に無關係となる。

第 一 圖



措て其の吸着の原因は何か。古くはこれを物理的の現象即ち毛管凝縮と考へてゐた。然しX線の結晶の分析の結果その分子格子の性質が明かになつてLangmuirは結晶表面の原子の不飽和の原子價が作用するものと考へた。所謂化學的の現象と此れを解し様とした。此の考へは今日一般に認められてゐるものである。

此の考を基としてLangmuirは吸着等溫式を誘導した。其の誘導法

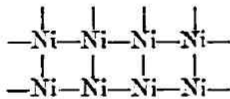
(18)

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

は後に述べるが如く結晶表面の性質から論難すべき點があるがLangmuirが導いた式其れ自身は廣く一般の場合を抱括し得る形であるから接觸觸媒作用の速度式の形式をそなへる上には吾人は此を採用し様と思ふ。

其の誘導法は極めて簡單であるから後の話の理解の便の爲めにこゝに暫く其をのべ様と思ふ。

先に述べた如く觸媒の表面は原子格子が游離の原子價を有してゐる事は下圖に示した如くである。今その表面(假りに均一なるものと



して)を素表面(Elementary Surface)に分かつ。その素表面ごとに一個の

瓦斯分子が吸着するものと假定する。

偕て一秒時間に一單位面積の上に衝突する分子の數は分子運動論の示す處に従ひ

$$\mu = \frac{Np}{\sqrt{2M\pi RT}}$$

p は瓦斯の壓力, M は分子量, N はアボガドローの數, R は瓦斯恒數である。

偕て又單位表面の中 θ_1 部分は既に分子が吸着し居り, θ 部分は尙ほ吸着し居らず自由の状態にあると考へる。 θ_1 , θ 共に部分比を示すのであつて $\theta + \theta_1 = 1$ なる關係が成立するとする。

一秒間に單位面積に就て考へれば $\mu\theta$ だけ觸媒の自由表面に衝突しその中 $\mu\alpha\theta$ だけが表面に吸着されて殘留するとする。一方瓦斯分子で蔽はれてゐた θ_1 の部分に於ては瓦斯分子の蒸發が行はれてゐる。其の數は $\nu_1\theta_1$ であると假定する。其處で結晶面と瓦斯とが吸着平衡にある時の關係は明かに

$$\left. \begin{array}{l} \mu\alpha\theta = \nu_1\theta_1 \\ \theta + \theta_1 = 1 \end{array} \right\}$$

—(講 演)—

であつて此から θ_1 を求めると

$$\theta_1 = \frac{\alpha\mu}{\nu_1 + \alpha\mu}$$

$$\frac{\alpha}{\nu_1} = \sigma_1 \quad \text{と置けば}$$

$$\theta_1 = \frac{\sigma_1\mu}{1 + \sigma_1\mu} = \frac{bp}{1 + bp}$$

($\because \mu \propto p$)

尚ほ 1 cm^2 の上に N_0 の素表面がありとする時 1 cm^2 の上の吸着の分子のモル数は

$$\eta = \theta_1 \frac{N_0}{N} = \frac{\sigma_1\mu \frac{N_0}{N}}{1 + \sigma_1\mu} = \frac{abp}{1 + bp}$$

で示される。こゝに N は Avogadro の数である。

尚ほ二つの瓦斯が同時にある觸媒の表面に吸着する時の関係は全く同様にして

$$\theta_1 = \frac{bp}{1 + bp + b'p'}$$

$$\theta_1' = \frac{b'p'}{1 + bp + b'p'}$$

$p, p', \theta_1, \theta_1'$ は各第一の瓦斯第二の瓦斯の吸着せる部分並に壓力である。

かくの如くにして得た吸着等温式

$$\theta_1 = \frac{bp}{1 + bp}$$

はよく事實を示すので吾人は此を接觸觸媒反應式の誘導に採用し様と思ふ。

Langmuir の此の式の導き方は均一表面に一分子層の吸着を生ずるものとして得たるものである。勿論後に Langmuir は此の説を多くの

(20)

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

種類の素表面のある場合に擴張した。然し乍ら後に説く如く實際吸着する場所は結晶表面に均一に分布して居らずある特種の點のみが其の性質を保持して居ると云ふ考が漸次に發達して來た。然れども其の場合にても Langmuir の與へた形の吸着式が實際上には用ひられると私等は思ふから其の吸着の機構は別として形式的には先づ Langmuir の吸着式を出發點とし様と思ふ。

Langmuir の吸着式を基として不均一系反應の反應速度式を系統化したのは最近 Schwab (1928—1929) の仕事である。私は此を均一系反應の前例にあげた第一第二次第三次等の形式系と同様不均一系の形式系としたい。次にこの Schwab の反應式を述べる。

I. 單一瓦斯より出發して(壓力 p)即ち $A = P + Q + \dots\dots\dots$

遲緩作用の無い場合

$$\text{I 1a} \quad A \text{ が弱く吸着する時} \quad \theta_1 = \frac{bp}{1+bp} \quad bp \ll 1$$

故に $\theta_1 = bp$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dp}{dt} = k'bp = kp.$$

之は即ち一次反應式に従ふ場合である。實例を擧ぐれば

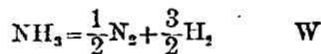
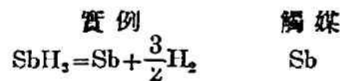
	觸媒		觸媒
$AsH_3 = As + \frac{3}{2}H_2$	As	$HCO_2H = H_2O + CO$	各種觸媒にて
$PH_3 = P + \frac{3}{2}H_2$	SiO ₂	$HCO_2H = H_2 + CO_2$	
$HJ = \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}H_2$	Pt	$N_2O = N_2 + \frac{1}{2}O_2$	Au
$SeH_2 = Se + H_2$	Se	$SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$	Glas
$CH_4 = C + 2H_2$	C	$Cl^+ = Cl$	Glas

$2\text{CO}=\text{C}+\text{CO}_2$ (觸媒 Ni) の一部にあらはれる此は上述の如く Ni 上に CO が弱く吸着するのでなく C の吸着の遅緩作用と CO の大なる吸着による零次作用の中間として表はれたるものなる事は前掲の報文の中に説明してある。

I 1b A が中間の強さに吸着せられる時

$$\theta_1 = \frac{bp}{1+bp}$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dp}{dt} = \frac{kp}{1+bp}$$



此れは $2\text{CO}=\text{C}+\text{CO}_2$ の場合反應の終り p が小になつた時に現はれて居る。CO は Ni の上に本來強く吸着されるが p が少になれば自然吸着が少になるから此の形の反應速度で進行する事が理論的にも考へられる。

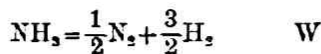
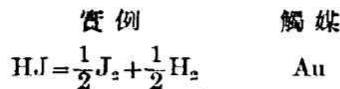
I 1c A が強く吸着せられる場合。

$$\theta_1 = \frac{bp}{1+bp} \quad 1 \ll bp$$

従つて $\theta_1 = 1$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dp}{dt} = k$$

即ち零次反應である。



(22)

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

$\Sigma \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ の反應に於て第三段に極めて着明に現はれてゐる現象である。CO の Ni 上の吸着が極めて大である事は明かであり此の反應の速度が此の反應速度式で極めて美しく表はされて居るのは面白いと思ふ。

II. 反應生成物が遲緩作用のある場合

I 2a A の吸着が弱く、Q の吸着が中位である場合

$$1 - \theta_Q = \frac{1}{1 + b p_Q}$$

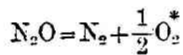
$$\theta_A = b_A p$$

されば $-\frac{dp}{dt} = \frac{k p}{1 + b p_Q}$ 又は $\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{1 + b x}$

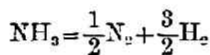
$$k t = (1 + a b) \ln \frac{a}{a-x} - b x$$

實例

觸媒



Pt



Mo

(?)

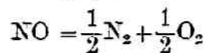
I 2b A の吸着が弱く、Q 吸着が強い場合

$$-\frac{dp}{dt} = k \frac{p}{p_Q} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)}{x}$$

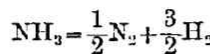
$$\frac{k t}{a} = \ln \frac{a}{a-x} + \frac{a-x}{a} - 1$$

實例

觸媒



Pt



Pt

I 2c A, Q 共に強く吸着する場合

—(講演)—

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

(23)

$$\theta_A = b_A p(1 - \theta_A - \theta_Q)$$

$$\theta_Q = b_Q p_Q(1 - \theta_A - \theta_Q)$$

$$\theta_A = \frac{b_A p}{1 + b_A p + b_Q p_Q}$$

 $1 \ll bp$ の際

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{kp}{b_A p + b_Q p_Q}$$

例 $C_2H_5OH = C_2H_4O + H_2$ (觸媒 Cu)

$2CO = C + CO_2$ の場合に最初 H_2 で Ni の還元した直後に於て其處に極めて活性なる吸着素表面があつて C が強く吸着して其の後の反應を抑制する。此の場合やはり式は

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A p}{1 + b_A p + b_Q p_Q} \\ &= \frac{b_A p}{1 + b_A p + b_Q(p_0 - p)} = \frac{b_A p}{1 + b_Q p_0 - (b_Q - b_A)p} \\ &= \frac{\frac{b_A}{1 + b_Q p_0} p}{1 - \frac{b_Q - b_A}{1 + b_Q p_0} p} = \frac{b' p}{1 - b^* p} \\ \frac{dx}{dt} &= -\frac{dp}{dt} = \frac{kp}{1 - b^* p} \quad \text{となる。} \end{aligned}$$

I 2d A が弱く P, Q 共に強く吸着する場合

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{kp}{b_P p_P + b_Q p_Q}$$

例 $NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ (觸媒 Pt)

私は既に単一の瓦斯から出發して反應する場合の各種を擧げた。

—(講演)—

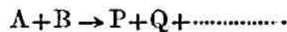
(24)

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ に就て吾人の研究の面白い處は一つの反應であり乍ら此の反應を解析すると明かに四種類あり、その四つの反應速度式が出て居る處である。

かくの如く一つの反應が充分に分解せられ其の反應の徑路の明かになつた例は他に無いと思ふ。

次に二つの瓦斯から出發する場合である。



此の場合も生成物が遲緩作用を示す時と示さない時に分かち吸着式は

$$\theta_{\text{A}} = \frac{bp}{1+bp+b'p}$$

$$\theta_{\text{B}} = \frac{b'p'}{1+bp+b'p'}$$

を基として反應の速度式が出来る。前の場合と全く同様に論ぜられるが只式がやゝ複雑になるのみである。私の研究室では未だ此の場合の研究が進んで居らないから今詳細の吟味を此の場合に就てなす事を省きたいと思ふ。

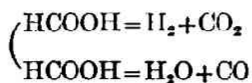
以上述べた處で不均一系の反應の形式は整つた。而して其の形式が如何に實際の研究に有要であるかは吾人の研究の實例で以つて示し得たと信じる。

次に問題は不均一系の反應即ち吾人の今論じてゐる接觸觸媒の反應の實際の機構は何か、既に度々言明した如く接觸反應の第一着の操作は吸着である。先づ第一に吸着が行はれて後反應が進行する事に就ては今や一般に誰も異議を挿し扶まない。其處で又問題は二つに分けて論議せられねばならない。第一然らば其の吸着なるものは如何して生ずるか、第二何故に吸着したる際は均一系に於て反應す

る場合より反應が容易に起るか。先づ第一の問題から考へ様ふ。

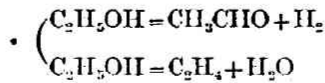
既に吾人は Langmuir の最初の考へで舊來の吸着が單なる物理的現象と見たのに反對して結晶の表面の副原子價の作用による化學的結合である事を述べた。此の事も今では一般に認められてゐる事實である。然したゞ Langmuir の取り扱ひ方の不充分の點は前にも述べた均一表面の考へである。米國の Taylor は各種の實驗の事實からして觸媒の活性の點はその表面上の極めて特異なる點にある。即ち結晶の縁角等極めて特別なる個處に存在してゐて其の作用も亦極めて特性的であると云ふ。此の見方は大體事實に近い。結晶の表面の原子の格子は必しも眞の平面ではない。原子の格子は結晶の縁角等の點又は結晶の不完全に生成した點等で特異の原子價の發現が豫期せられる。Taylor はかくの如き場處を觸媒の活性の中心であると主張したのである。

實際觸媒の活性は極めて毒に對して鋭敏である。僅かの量の毒物質共は其の量が極めて少なくても觸媒の全表面を一分子層で蔽ふに足らない様の少ない量でも鋭敏に毒作用が行はれる事實は明かに觸媒の活性の個處が比較的に限られた場處にのみ存在する事を證してゐる。又觸媒はその製法の歴史に關係し又溫度に極めて敏感であつて熱の爲めその活性の破壊せらるゝ場合が多い。觸媒が半融(シンター)する時は活性は消滅する。又活性は極めて特異性である。今其の一例をのべる。金屬の酸化物で蟻酸並にエチルアルコールは脱水と脱水素とが同時に行はれる。



(26)

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て



此の作用は觸媒の原子格子の中金屬イオンが水素添加又は脱水素作用にあづかり酸化物イオンが水添加又は脱水作用にあづかり各自特異性に此を行ふものと見られる。其の實證は次の實驗でわかる。

エチルアルコールを青きタングステンの酸化物で分解する時最初は脱水作用のみ生ずる。然し 370°C でタングステンの酸化物は漸次還元されて脱水素作用をも行ふ様になる。逐次に行つた實驗の生成物の分析表は下の如くであつて上述の關係を明に示す。

C_2H_4	99.1	98.3	95.4	94.8	94.0	93.2	92.1%
CO	0.9	1.7	{1.0 3.6	{0.9 4.3	{0.7 5.3	{0.7 6.2	{0.4 7.5
H_2							

此の觸媒を 1000°C で還元して見れば最初は明かに脱水素作用のみを示す。然し漸次酸化物が出来て幾分の脱水作用を行ふ様になる。

C_2H_4	0	1.3	2.8	3.5	4.2%
CO	2.5	1.3	1.2	1.3	1.6
H_2	97.5	97.4	96.0	95.2	94.2

少しばかり空氣を加へて此の觸媒を酸化する時は

C_2H_4	28.3	26.6	20.8	20.0	12.1	11.2	10.5%
------------------------	------	------	-------	------	------	-------	------	------	-------

の如き成績を得られ其は酸化物の漸次還元せられてゐるのを示してゐる。尙多く觸媒を酸化させると。

C_2H_4	75.8	73.6	72.1%
CO	2.3	2.8	2.0
H_2	22.9	23.6	25.9

尙ほ Taylor は吸着熱の實測を行つた。吸着熱は一般の凝縮熱より

は大であつて吸着作用が化學的作用である事が明かである。吸着熱の研究に就ては色々面白い事がある。吾人の研究室に於ても Cu, Ni 等に水素の吸着に就て研究を進めて居るが未だ發表の時機に達しないので其の事は省略した。吸着熱の程度を示す爲めに Taylor の論文
中の表を引用する。

	瓦斯	吸着熱 cal.	壓力の範圍 mm
Ni	H ₂	14960	0—760
	NH ₃	11240	0—90
Cu	H ₂	9600	0—760
	CO	30000	0—1
	CO	11700	0—760
	NH ₃	9200	0—760
Fe	NH ₃	16000	0—10

アムモニアの吸着熱に就て見るに Fe, Ni, Cu の順序に減少してゐる。其の接觸分解の活性も此の順序に減少する。此は後に述べるアムモニア分解の活性化熱が三者の場合共に同一と假定する時は理論上當然然かるべきものである。

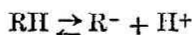
偕て Taylor がかくの如く觸媒の活性の場處は特種の點にあると云ふ即ち活性中心説を主張する時は自然 Langmuir の觸媒の表面を均一と見做して誘導した吸着式が正しくないだらふと云ふ事になる。従つて反應速度式も Langmuir の吸着式を基として得たもの以外に別に考へねばならないと説く學者もある。然し吾人は形式としては Langmuir の式を採る事を主張したい。其は既に述べた如く Langmuir の式から誘導した反應速度式が非常によく實驗上の事實を示すから。尙ほ其の上に Langmuir の式は Langmuir の考へ方以外他の色々の考か

(28)

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

ら全く同様の形の式を誘導し得るから。

例へば極めて簡單なる質量作用の考からも全く同じ形の式が導かれる。今



様な酸の解離に例を取る。R₂H_n, R_nH_n と云ふ様な重合物からも同様に H⁺ を出すとする。而して R を大なる分子と考へる。然る時此を膠質の粒子尙ほ大きく接觸觸媒の粒子と比較して見る時は R の量に對して化合又は吸着した H⁺ の量は Langmuir の式と同様の形で表される事が普通の質量作用の定律から誘導される。

又 Volmer は結晶の發育の觀察から觸媒の表面では瓦斯が二元瓦斯として運動してゐると假定して熱力學的に Langmuir の吸着式に到着してゐる。又 Schwab は其の二元瓦斯の相互に衝突して一元即ち一線上に反應が生ずると考へ此が即ち活性の場處であるとして前出の反應式を全部運動論的に誘導してゐる。(Topochemie)

此を要するに吸着は觸媒のある特種の場合にある副原子價で化學的結合が行はれる。(此の結合は勿論化學量論的に行はれるものではない)其の吸着相にて反應が生ずるものであつて其の反應式は前述の形式に従ふて進行する事明かである。

緒て尙ほ次に第二の大きい問題が残されてゐる。其は吸着したものが何故に均一系に於けるものより早く反應するかと云ふ事である。即ち吸着系に於ける反應の機構如何と云ふ問題である。

此の事を論ずる爲めに私は再び均一系の反應に歸つて一寸述べねばならない。



の如き反應に於て AB, CD が先づ活性化してはじめて反應が進行する

—(講 演)—

のである。此の事は既に Arrhenius が反應の速度の研究からこれを指摘してゐる。此の反應の速度式は前にも述べた如く

$$\frac{dx}{dt} = k[AB][CD]$$

で示される時 k なる速度恒数は

$$k = \alpha e^{-\frac{q}{RT}}$$

の形で示される。かく k を二つの項に分けると $e^{-\frac{q}{RT}}$ は温度に大に關係する項で α は AB と CD との衝突の回数で示される。即ち反應は AB と CD との衝突の際全部が反應するもので無く全衝突の中 $e^{-\frac{q}{RT}}$ 部分即ち $e^{-\frac{q}{RT}}$ の公算で進行するものである事が明かである。此の値は

$$\frac{d \ln k}{d T} = -\frac{q}{RT^2}$$

の關係即ち反應の速度恒数の温度係数から解く事が出来る。此の q は分子の活性熱と云ひ反應分子に與へられる過量のエネルギーであつて q より大なる過量のエネルギー (AB と CD との過量のエネルギーの合計) を分子が持つて居る時の衝突のみが反應を起さしめるものである。此の活性のエネルギーは分子の衝突や分子内部のエネルギー (分子の振動等) 光の作用や其の他色々の方法で與へられるものでありその値は反應に従つて特異の性質のものである。

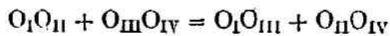


上式から明かである如く活性化熱が少の際は反應速度恒數(k)が大で反應は早く進行する。

(30)

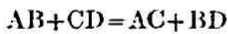
(堀湯信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

よつて觸媒反應の際は均一系に於けるよりも此の活性化のエネルギーが少でなければならない。一體其の活性化のエネルギーとは如何なるものか。今一つのモデルを採つて考へて見る。(Polanyi による) 二つの酸素分子の原子が相互に入れ換を行ふ時は次の形の式で示される

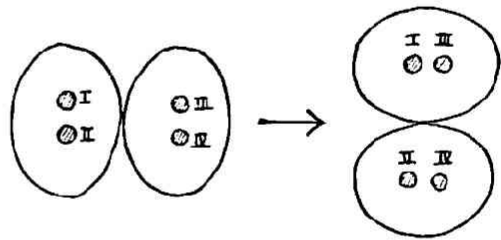


かかる作用は

第 二 圖

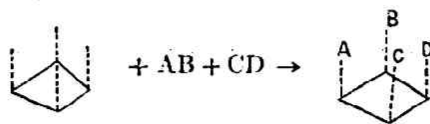


なる化學反應の極めて格段なるものと見て差し間違へが無い。其處で此の作用を圖示して見れば右の様である。

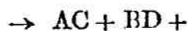


此處に表はした橢圓形の球は酸素分子の作用球とする。然る時は $O_I O_{II}, O_{III} O_{IV}$ 共二つの原子が先づ最初幾分離れて後初めて $O_I O_{III}, O_{II} O_{IV}$ の分子を形作り得る事は圖から直に考へられる。此の最初の原子の分離に要するエネルギーが即ち活性化エネルギーと考へられる。

偕て接觸觸媒の場合 AB, CD の如きものが先づ觸媒と結合する。然らずとも觸媒の副原子價の影響を受ける。然る時は AB, CD の各の分子間の結合が弱められる。従つて AB, CD 間に作用を生ぜしめる爲めに先づ必要の活性化のエネルギーが少なくなる。此を圖示せば

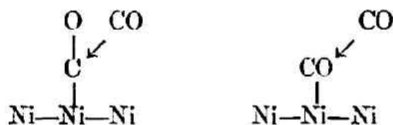


—(講 義)—



即ち活性化エネルギーが少になる事は取りも直さず反應の速度が早くなる事である。

COの分解の場合ではCOは極めてNiに吸着せられ易い。その吸着されたCOは其の分子内の結合力が弱くなつて居る。そのCOに他のCOの分子が衝突する時は容易にCO₂を生じCはNiの上に取り残されて接觸作用の抑制をする。(活性の強い活性中心にて行はれる初期の反應) 次に



次に活性度のやゝ弱い活性中心に吸着されたCOは同様の分解はしても出来たCはNiに結合又は吸着せず従つて其の後の反應に抑制を行ふ事が無い。

此の如く觀察をすると吾々は不十分ながらも接觸觸媒反應の機構に就てある形象を畫き得た様な氣がする。而して其處に幾分の満足を感じるのである。然し今迄に述べた如く觸媒の作用は極めて特異性であつて一つ一つの場合によつて異つてゐる。従つて吾人は各種の場合に就て極めて詳細の研究(粗雑な研究は理論的の吟味に要をなさない)を行つて始めて其の作用の神秘を窺ふ事が出来ると思ふ。吾人が努力して研究すべき問題は無數吾人の前に與へられてゐるから吾々は益々努力して其の神秘を解かねばならない。

此處に尙ほ一言したきは接觸觸媒作用の理論的研究の進歩に一大

(32)

(堀場信吉) 接觸觸媒作用の理論に就て

障害は實際問題に携はれる経験ある人々が觸媒の作用に就ては嚴重なる秘密を守らるゝ事である。ブンゼン學會で Haber が此の點を學術の進歩上極めて残念であると強調してゐるが此の事は工業上の立場已むを得ないとしても此後は出來得れば實際經濟家と理論家とがある點に於て協力して共に學術のため工業の爲めに應じ得る様になりたいと思ふ。(昭和四年十一月)